

15. 9. 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 11 NOV 2004

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 0 月 3 1 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 7 3 0 6 9
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 7 3 0 6 9]

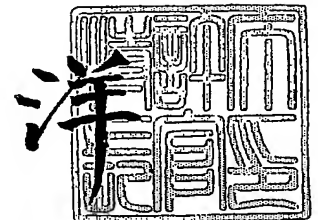
出 願 人 クラリアント インターナショナル リミテッド
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 0 月 2 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 9 7 8 9 7

【書類名】 特許願
【整理番号】 K03063
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G03F 7/039
【発明者】
 【住所又は居所】 静岡県小笠郡大東町千浜 3810 クラリアント ジャパン 株
 式会社内
 【氏名】 牧井 利道
【発明者】
 【住所又は居所】 静岡県小笠郡大東町千浜 3810 クラリアント ジャパン 株
 式会社内
 【氏名】 西脇 良典
【発明者】
 【住所又は居所】 静岡県小笠郡大東町千浜 3810 クラリアント ジャパン 株
 式会社内
 【氏名】 明石 一通
【特許出願人】
 【識別番号】 397040605
 【氏名又は名称】 クラリアント ジャパン 株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100108350
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 鐘尾 宏紀
【選任した代理人】
 【識別番号】 100091948
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 野口 武男
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 045447
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9715406

【書類名】特許請求の範囲

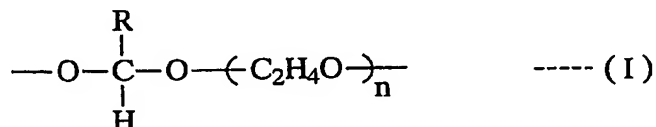
【請求項 1】

(A) アルカリ可溶性ノボラック樹脂、(B) それ自身はアルカリに不溶または難溶であるが、酸の作用により可溶となる樹脂または化合物、(C) 酸発生剤および(D) キノンジアジド基を含む感光剤を含有することを特徴とする化学増幅型感光性樹脂組成物。

【請求項 2】

前記それ自身はアルカリに不溶または難溶であるが、酸の作用によりアルカリに可溶となる樹脂または化合物が、下記一般式 (I) で表される構成単位を有することを特徴とする請求項 1 に記載の化学増幅型感光性樹脂組成物。

【化 1】



(式中、R は炭素数 1 ～ 20 の飽和アルキル基を表し、n は 1 ～ 10 の整数を表す。)

【請求項 3】

更に、(E) アルカリ可溶性アクリル系樹脂を含有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の化学増幅型感光性樹脂組成物。

【請求項 4】

前記アルカリ可溶性アクリル系樹脂が、(メタ)アクリル酸由来の構成単位と、アルキルメタクリレート由来の構成単位と、必要に応じスチレン由来の構成単位とを含んでいることを特徴とする請求項 3 に記載の化学増幅型感光性樹脂組成物。

【請求項 5】

前記アルカリ可溶性アクリル系樹脂が、ヒドロキシアルキルメタクリレート由来の構成単位と、アルキルメタクリレート由来の構成単位と、必要に応じスチレン由来の構成単位とを含んでいることを特徴とする請求項 3 または 4 に記載の化学増幅型感光性樹脂組成物。

【請求項 6】

更に、(F) 少なくとも 2 個のビニロキシアルキルエステル基を含む化合物を含有することを特徴とする請求項 1 ～ 5 に記載の化学増幅型感光性樹脂組成物。

【請求項 7】

前記成分 (A) : (B) : (C) : (D) : (E) : (F) が、重量比で 100 : 1 ～ 50 : 0.02 ～ 10 : 1 ～ 30 : 0 ～ 200 : 0 ～ 30 であることを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の化学増幅型感光性樹脂組成物。

【請求項 8】

膜厚を 10 μm 以上で使用することを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の化学増幅型感光性樹脂組成物。

【書類名】明細書

【発明の名称】厚膜および超厚膜対応化学増幅型感光性樹脂組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、感光性樹脂組成物、さらに詳細には半導体デバイス、フラットパネルディスプレイ（FPD）、回路基板、磁気ヘッド等の製造、特に磁気ヘッドの磁極の形成や大規模集積回路（LSI）の接続用端子として用いられるバンプと呼ばれる突起電極形成の際などにおいて好適に用いられる厚膜および超厚膜対応化学増幅型感光性樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

LSIなどの半導体集積回路や、FPDの表示面の製造、サーマルヘッドなどの回路基板の製造等を初めとする幅広い分野において、微細素子の形成あるいは微細加工を行うために、従来からフォトリソグラフィ技術が用いられている。フォトリソグラフィ技術においては、レジストパターンを形成するためにポジ型またはネガ型の感光性樹脂組成物が用いられている。これら感光性樹脂組成物の内、ポジ型感光性樹脂組成物としては、アルカリ可溶性樹脂と感光剤としてのキノンジアジド化合物を含有する組成物が広く用いられている。この組成物は、例えば「ノボラック樹脂／キノンジアジド化合物」として、多くの文献（例えば、特許文献1～4参照）に種々の組成のものが記載されている。これらノボラック樹脂とキノンジアジド化合物を含む組成物は、これまでノボラック樹脂および感光剤の両面から研究開発が行われてきた。

【0003】

【特許文献1】特公昭54-23570号公報（1頁）

【特許文献2】特公昭56-30850号公報（1頁）

【特許文献3】特開昭55-73045号公報（1～4頁）

【特許文献4】特開昭61-205933号公報（1頁、3～5頁）

【0004】

ところで、磁気ヘッドやバンプなどの厚膜プロセスを必要とする分野では、高アスペクト比のレジストパターンを壁面垂直性よく形成することが必要とされている。しかしながら、上記従来のフォトリソでは膜厚が厚くなることによる膜の光透過性の問題等から解像性や感度が十分に保てなかったり、所望のレジストパターンが得られないなどの問題があり改善が求められている。

【0005】

これまで厚膜のレジストパターンを形成することができるドライフィルムシステムの感光性樹脂組成物として、ノボラック樹脂、主鎖中に繰り返しアセタール部分を有し、該アセタール部分のアルコール成分の各 α -炭素原子が脂肪族であるアセタール化合物、酸発生剤を含有する感光性樹脂組成物（特許文献5参照）、ノボラック樹脂などのアルカリ可溶性樹脂、アセタール化合物、酸発生剤および更にアルキルアクリレートなど特定の添加成分を加えたもの（特許文献6参照）、ノボラック樹脂などのアルカリ可溶性樹脂、アセタール化合物、酸発生剤からなる感光性樹脂組成物（特許文献7参照）が知られている。また、アセタール化合物と酸発生剤を含有する感光性樹脂組成物として、3種の異なるフェノール類を含むノボラック樹脂、アセタール化合物、酸発生剤を含有する感光性樹脂組成物（特許文献8参照）、アセタール結合を分子内に有するノボラック樹脂、酸発生剤を含有する感光性組成物（特許文献9参照）、ノボラック樹脂、アセタール化合物（クロロベンズアルデヒド-ジフェノキシエチルアセタール）、酸発生剤（2-アルコキシフェニル-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン）を含有するフォトリソ（特許文献10参照）も知られている。さらに、バンプの形成に適した10 μ m以上の厚膜または超厚膜レジスト対応感光性樹脂組成物として、酸解離性官能基を有する重合体、ポリビニル低級アルキルエーテル、酸発生剤を含有する感光性樹脂組成物（特許文献11参照）、磁気ヘッドの製造に適した3 μ m以上の厚膜レジスト対応感光性樹脂組成物として、

全フェノール性水酸基の水素原子の一部が、1, 2-ナフトキノンジアジドスルホニル基で置換されているアルカリ可溶性ノボラック樹脂と酸発生剤を含有する感光性樹脂組成物（特許文献12参照）も提示されている。しかしながら、例えば膜厚20～100 μm の超厚膜に対応するためには、高アスペクト比で且つ微細な矩形状パターンを形成するための高解像性はもとより、良好なパターンの再現性、露光後の放置時間によるパターン形状、現像時間の変化の安定性、さらには、得られたパターンの耐熱性の向上、また製造コストの面から、製造時のスループット（単位時間当たりの収量）の向上も求められている状況下、さらなる改善が望まれているのが現状である。

【0006】

【特許文献5】特開昭53-133429号公報（1～17頁）

【特許文献6】特開昭57-37349号公報（1～6頁）

【特許文献7】特開昭58-114031号公報（1～5頁）

【特許文献8】特開昭62-124556号公報（1～4頁）

【特許文献9】特開昭62-215947号公報（1頁、3～5頁）

【特許文献10】特開平4-182650号公報（1頁、3～5頁）

【特許文献11】特開2001-281863号公報（2頁、4～9頁）

【特許文献12】特開2001-312060号公報（2～7頁）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

上記のような状況に鑑み、本発明は、厚膜並びに超厚膜プロセス対応化学増幅型感光性樹脂組成物において、高感度で高残膜性を有し、更に塗布性にも優れ、高解像度で且つ良好なパターンを形成することができ、得られたパターンの耐熱性にも優れた化学増幅型感光性樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、鋭意研究、検討を行った結果、例えば10 μm 厚を超えるような厚膜プロセス或いは20 μm 厚を超えるような超厚膜プロセスにも使用される化学増幅型感光性樹脂組成物において、アルカリ可溶性ノボラック樹脂、それ自身はアルカリに不溶または難溶であるが、酸の作用により可溶となる樹脂または化合物、放射線の照射により酸を発生する化合物（酸発生剤）およびキノンジアジド基を含む感光剤を含有する特定の感光性樹脂組成物を用いることにより、上記目的が達成できることを見だし、本発明に至ったものである。

【0009】

すなわち、本発明は、（A）アルカリ可溶性ノボラック樹脂、（B）それ自身はアルカリに不溶または難溶であるが、酸の作用によりアルカリに可溶となる樹脂または化合物、（C）酸発生剤、（D）キノンジアジド基を含む感光剤を含有することを特徴とする化学増幅型感光性樹脂組成物、更には、必要に応じこの化学増幅型感光性樹脂組成物に、（E）アルカリ可溶性アクリル系樹脂および（F）膜質改善のための架橋剤を含有することを特徴とする化学増幅型感光性樹脂組成物に関する。

【0010】

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

本発明の化学増幅型感光性樹脂組成物において用いられるアルカリ可溶性ノボラック樹脂（A）としては、従来公知の、アルカリ可溶性樹脂とキノンジアジド基を含む感光剤とを含有する感光性樹脂組成物において用いられているアルカリ可溶性ノボラック樹脂であれば何れのものでもよく、特に限定されるものではない。本発明において好ましく用いることができるノボラック樹脂は、種々のフェノール類の単独あるいはそれらの複数種の混合物をホルマリンなどのアルデヒド類で重縮合することによって得られる。

【0011】

該ノボラック樹脂を構成するフェノール類としては、例えばフェノール、p-クレゾール

ル、*m*-クレゾール、*o*-クレゾール、2, 3-ジメチルフェノール、2, 4-ジメチルフェノール、2, 5-ジメチルフェノール、2, 6-ジメチルフェノール、3, 4-ジメチルフェノール、3, 5-ジメチルフェノール、2, 3, 4-トリメチルフェノール、2, 3, 5-トリメチルフェノール、3, 4, 5-トリメチルフェノール、2, 4, 5-トリメチルフェノール、メチレンビスフェノール、メチレンビス*p*-クレゾール、レゾルシン、カテコール、2-メチルレゾルシン、4-メチルレゾルジン、*o*-クロロフェノール、*m*-クロロフェノール、*p*-クロロフェノール、2, 3-ジクロロフェノール、*m*-メトキシフェノール、*p*-メトキシフェノール、*p*-ブトキシフェノール、*o*-エチルフェノール、*m*-エチルフェノール、*p*-エチルフェノール、2, 3-ジエチルフェノール、2, 5-ジエチルフェノール、*p*-イソプロピルフェノール、 α -ナフトール、 β -ナフトールなどが挙げられ、これらは単独でまたは複数の混合物として用いることができる。これらの中でも、*m*-クレゾールと*p*-クレゾールとの2種を同時に用いるなど、2種以上のフェノール化合物を組み合わせて用いる場合、より好ましい結果が得られることが多い。

【0012】

また、アルデヒド類としては、ホルマリンの他、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、クロロアセトアルデヒドなどが挙げられ、これらは単独でまたは複数の混合物として用いることができる。

【0013】

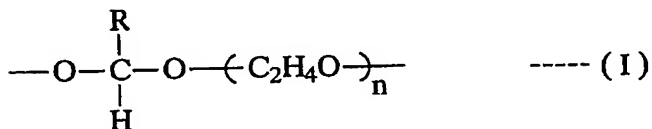
本発明の化学増幅型感光性樹脂組成物で用いられるアルカリ可溶性ノボラック樹脂の重量平均分子量は、ポリスチレン換算で5,000~100,000が好ましく、より好ましくは、ポリスチレン換算で5,000~50,000である。

【0014】

本発明の化学増幅型感光性樹脂組成物で用いられる、それ自身はアルカリに不溶または難溶であるが、酸の作用によりアルカリに可溶となる樹脂または化合物(B)として、例えばアセタール樹脂または化合物が挙げられる。本発明で用いられる前記アセタール樹脂または化合物としては、先に先行技術文献として挙げた特許文献5~10に記載されるアセタール化合物を含めアセタール樹脂または化合物である限り特に限定されるものではないが、下記一般式(I)で表される構成単位を分子内に有するアセタール樹脂または化合物が好ましいものである。この一般式(I)で表される構成単位を分子内に有するアセタール樹脂または化合物は、ポリスチレン換算重量平均分子量範囲が、100~10,000であるものが好ましく、200~5,000であるものがより好ましい。

【0015】

【化2】



【0016】

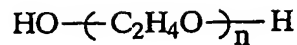
上記式(I)中、Rは炭素数1~20のアルキル基であり、好ましくは炭素数3~10の飽和アルキル基である。より好ましいアルキル基の例を具体的に挙げると、イソプロピル基、*tert*-ブチル基、1-メチルプロピル基、1-エチルプロピル基である。またnは1~10であり、好ましくは2~4である。

【0017】

上記一般式(I)で表されるアセタール樹脂または化合物は、例えば、アルデヒド: RCHO、ジアルコール: RCH(OH)₂またはアセタール: RCH(OR¹)₂(式中Rは上記定義したものを表し、R¹はアルキル基を表す。)と、一般式:

【0018】

【化3】



【0019】

(式中 n は上記定義したものを表す。)

で表されるエチレングリコールまたはポリエチレングリコールを減圧下、50℃にて酸触媒を用いて反応させることにより得られる、一般式(I)で表される繰り返し単位を有する重縮合生成物が代表的なものとして挙げられる。

【0020】

本発明の化学増幅型感光性樹脂組成物で用いられる、それ自身はアルカリに不溶または難溶であるが、酸の作用によりアルカリに可溶となる樹脂または化合物(B)としては、その他、酸の作用により解裂しうる保護基を有し、酸の作用により解裂した後にアルカリに可溶となる樹脂が挙げられる。前記保護基で保護する前のアルカリに可溶となるベース樹脂はアルカリ可溶性基として、例えば、フェノール性水酸基および/またはカルボキシル基を有するものが挙げられ、具体的には、ビニルフェノール樹脂; イソプロペニルフェノール樹脂; ビニルフェノール、(メタ)アクリル酸もしくはその誘導体、アクリロニトリルおよびスチレンもしくはその誘導体との共重合体; イソプロペニルフェノール、メタクリル酸もしくはその誘導体、アクリロニトリルおよびスチレンもしくはその誘導体との共重合体; スチレンもしくはその誘導体とアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸などとの共重合体; カルボキシル基を有する(メタ)アクリル酸誘導体の重合体もしくは(メタ)アクリル酸など前記(メタ)アクリル酸誘導体を1つのモノマーとする共重合体; およびこれらのポリマー鎖中にケイ素を含む化合物が導入された樹脂を挙げることができる。

【0021】

これらのベース樹脂中における水酸基またはカルボキシル基の水素原子の少なくとも一部を酸の作用で解裂しうる保護基で修飾されたものが、本発明において使用される。保護基としては、水酸基またはカルボキシル基とアセタール構造、エーテル構造、エステル構造をとるものが挙げられるが、好ましい保護基としては、1-エトキシエチル基、tert-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシエステル基が挙げられる。

【0022】

本発明においては、それ自身はアルカリに不溶または難溶であるが、酸の作用によりアルカリに可溶となる樹脂または化合物(B)は、アルカリ可溶性ノボラック樹脂(A) 100重量部に対し、通常1~50重量部、好ましくは1~30重量部の量で用いられる。

【0023】

本発明の化学増幅型感光性樹脂組成物において用いられる酸発生剤(C)である放射線の照射により酸を発生する化合物としては、放射線の照射により酸を発生する化合物であればどのようなものも用いることができる。このような酸発生剤としては、従来化学増幅型レジストにおいて酸発生剤として用いられているものが代表的なものとして挙げられる。このような酸発生剤としては、オニウム塩では、ヨードオニウム塩、スルホオニウム塩、ジアゾオニウム塩、アンモニウム塩、ピリジニウム塩等が、ハロゲン含有化合物では、ハロアルキル基含有炭化水素化合物、ハロアルキル基含有複素環式化合物等(ハロメチルトリアジン誘導体等)が、ジアゾケトン化合物では、1,3-ジケト-2-ジアゾ化合物、ジアゾベンゾキノン化合物、ジアゾナフトキノン化合物等が、スルホン化合物では、β-ケトスルホン、β-スルホニルスルホン等が、スルホン酸化合物では、アルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホナート等が挙げられる。これらは単独で、または2種以上混合して使用することができる。本発明においては、酸発生剤(C)は、アルカリ可溶性ノボラック樹脂100重量部に対し、通常0.02~10重量部、好ましくは0.5~3.0重量部の量で用いられる。

【0024】

本発明において用いられる酸発生剤として特に好ましいものは、2-[2-(5-メチルフラン-2-イル)エチル]-4,6-ビス-(トリクロロメチル)-s-トリアジンに代表されるトリアジン系あるいは5-メチルスルホニルオキシイミノ-5H-チオフェン-2-イリデン-2-メチルフェニルアセトニトリルに代表されるシアノ系の酸発生剤である。

【0025】

本発明の化学増幅型感光性樹脂組成物において用いられるキノンジアジド基を含む感光剤(D)は、キノンジアジド基を有する感光剤であれば何れのものでもよいが、例えば、ナフトキノンジアジドスルホン酸クロリドやベンゾキノンジアジドスルホン酸クロリドのようなキノンジアジドスルホン酸ハライドとこの酸ハライドと縮合反応可能な官能基を有する低分子化合物または高分子化合物とを反応させることによって得られるものが好ましい。ここで酸ハライドと縮合可能な官能基としては水酸基、アミノ基等が挙げられ、特に水酸基が好適である。これらキノンジアジド基を含む感光剤は、本発明においては、化学増幅型感光性樹脂組成物中のアルカリ可溶樹脂成分100重量部に対して通常1~30重量部、好ましくは3~15重量部の量で用いられる。本発明の化学増幅型感光性樹脂組成物においては、前記のキノンジアジド基を含む感光剤は一種単独で用いられてもよいし、二種以上が併用されてもよい。

【0026】

一方、本発明において用いられるアルカリ可溶性アクリル系樹脂(E)としては、(E-1)アルカリ可溶性のポリアクリル酸エステル、(E-2)アルカリ可溶性のポリメタクリル酸エステル、および(E-3)少なくとも一種のアクリル酸エステルと少なくとも一種のメタクリル酸エステルとを構成単位として含むアルカリ可溶性のポリ(アクリル酸エステル・メタクリル酸エステル)を挙げることができる。これらのアクリル系樹脂は単独で用いることも、二種以上を併用することもできる。本発明においては、アルカリ可溶性アクリル系樹脂(E)は必要に応じ用いられ、アルカリ可溶性ノボラック樹脂(A)100重量部に対し、0~200重量部、通常2~200重量部、好ましくは10~50重量部の量で用いられる。本発明においては、アルカリ可溶性アクリル系樹脂を用いることにより、レジスト膜の耐熱性が改善されるという効果が得られる。

【0027】

これらアクリル系樹脂は、樹脂をアルカリ可溶性とするため、単量体成分として有機酸単量体、ヒドロキシ基を側鎖に有するアクリル酸エステルあるいはメタクリル酸エステルを共重合成分として含むものが好ましく用いられるが、樹脂にアルカリ可溶性を付与する共重合成分が、これら有機酸単量体あるいはヒドロキシ基を側鎖に有するアクリル酸エステルあるいはメタクリル酸エステルに限られるものではない。

【0028】

前記アルカリ可溶性のポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、あるいはポリ(アクリル酸エステル・メタクリル酸エステル)を構成する単量体成分としては、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、有機酸単量体およびその他の共重合性単量体が挙げられる。これら重合体を構成する単量体成分の内、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、有機酸単量体の例としては、下記のもの好ましいものとして挙げられる。

。

【0029】

アクリル酸エステル:

メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、イソプロピルアクリレート、イソブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、2-クロロエチルアクリレート、メチル- α -クロルアクリレート、フェニル- α -プロモアクリレートなど

【0030】

メタクリル酸エステル:

メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*n*-ヘキシルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、*t*-ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、フェニルメタクリレート、1-フェニルエチルメタクリレート、2-フェニルエチルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、ジフェニルメチルメタクリレート、ペンタクロルフエニルメタクリレート、ナフチルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレートなど

【0031】

有機酸単量体:

アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などのモノカルボン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸などのジカルボン酸およびこれらジカルボン酸の無水物、2-アクリロイルヒドロジェンフタレート、2-アクリロイルオキシプロピルヒドロジェンフタレートなど

【0032】

なお、その他の共重合性単量体としては、マレイン酸ジエステル、フマル酸ジエステル、スチレンおよびスチレン誘導体、例えば、4-フルオロスチレン、2, 5-ジフルオロスチレン、2, 4-ジフルオロスチレン、*p*-イソプロピルスチレン、*o*-クロルスチレン、4-アセチルスチレン、4-ベンゾイルスチレン、4-プロモスチレン、4-ブトキシカルボニルスチレン、4-ブトキシメチルスチレン、4-ブチルスチレン、4-エチルスチレン、4-ヘキシルスチレン、4-メトキシスチレン、4-メチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、2, 5-ジメチルスチレン、2, 4, 5-トリメチルスチレン、4-フェニルスチレン、4-プロポキシスチレンなど、アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデンなどが挙げられる。その他の共重合性単量体としては、スチレンおよびスチレン誘導体が好ましいものである。これらその他の共重合性単量体は、必要に応じて用いられ、その量もアクリル系樹脂が本発明の目的を達成しうる範囲内の量で用いられる。

【0033】

本発明の化学増幅型感光性樹脂組成物で用いられるアルカリ可溶性アクリル系樹脂として好ましいものは、(メタ)アクリル酸由来の構成単位および/またはヒドロキシメタアクリレート由来の構成単位と、アルキルメタクリレート由来の構成単位と、必要に応じて更にスチレン由来の構成単位とを含んでいる共重合体、より好ましくは(メタ)アクリル酸またはヒドロキシエチルメタアクリレート由来の構成単位と、メチルメタアクリレート由来の構成単位と、*n*-ブチルアクリレート由来の構成単位を含み、必要に応じて更にスチレン由来の構成単位を含む共重合体である。また本発明のアクリル系樹脂の好ましいポリスチレン換算重量平均分子量範囲は、2,000~200,000、更に好ましくは20,000~100,000である。

【0034】

本発明の化学増幅型感光性樹脂組成物においては、膜質改善のために必要に応じて架橋剤が用いられる。本発明においては、架橋剤を用いることにより、レジスト膜の表面荒れや膜減りが改善される。この膜質改善のための架橋剤としては、少なくとも2個のビニロキシアルキルエステル基を含む化合物が好ましいものとして挙げられる。ビニロキシアルキルエステル基を少なくとも2個含む化合物としては、例えば、トリス[4-(ビニロキシ)ブチル]トリメリテート、ビス[4-(ビニロキシ)ブチル]イソフタレートが好ましいものとして挙げられる。これらビニロキシアルキルエステル基を含む化合物は、本発明においては、化学増幅型感光性樹脂組成物中のアルカリ可溶樹脂成分100重量部に対して通常0~30重量部、好ましくは1~10重量部である。本発明の化学増幅型感光性樹脂組成物においては、前記のビニロキシアルキルエステル基を含む化合物を一種単独で含有してもよいし、二種以上を含有してもよい。

【0035】

また、本発明の化学増幅型感光性樹脂組成物においては、上記のビニロキシアルキルエステル基を含む化合物以外に、膜質改善のために他の架橋剤を用いることも可能である。他の膜質改善の架橋剤としてはメラミン系、ベンゾクアナミン系、尿素系のほかにアルコキシアルキル化メラミン樹脂やアルコキシアルキル化尿素樹脂、ピロメリット酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、テトラヒドロフランのテトラカルボン酸無水物が挙げられる。

【0036】

本発明の感光性樹脂組成物には、必要に応じ染料、接着助剤および界面活性剤等を配合することができる。染料の例としては、メチルバイオレット、クリスタルバイオレット、マラカイトグリーン等が、接着助剤の例としては、アルキルイミダゾリン、酪酸、アルキル酸、ポリヒドロキシシチレン、ポリビニルメチルエーテル、トープチルノボラック、エポキシシラン、エポキシポリマー、シラン等が、界面活性剤の例としては、非イオン系界面活性剤、例えばポリグリコール類とその誘導体、すなわちポリプロピレングリコール、またはポリオキシエチレンラウリルエーテル、フッ素含有界面活性剤、例えばフロラード（商品名、住友スリーエム社製）、メガファック（商品名、大日本インキ化学工業社製）、スルフロン（商品名、旭ガラス社製）、または有機シロキサン界面活性剤、例えばKP341（商品名、信越化学工業社製）がある。

【0037】

本発明のアルカリ可溶性ノボラック樹脂、それ自身はアルカリに不溶または難溶であるが、酸の作用により可溶となる樹脂または化合物、酸発生剤、キノンジアジド基を含む感光剤、アルカリ可溶性アクリル系樹脂、膜質改善のための架橋剤、その他の添加剤は、溶剤に溶解され感光性樹脂組成物とされる。これら感光性樹脂組成物の構成材料を溶解させる溶剤としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、乳酸メチル、乳酸エチル等の乳酸エステル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メチルエチルケトン、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン等のケトン類、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類、γ-ブチロラクトン等のラクトン類等をあげることができる。これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0038】

ところで、半導体実装技術での接合方式は、ワイヤを用いてチップと外部回路を接合するワイヤボンディング方式とバンプ（金属突起）を用いてチップと外部回路を接合するTAB（Tape Automated Bonding）方式、FC（Flip Chip）方式がある。バンプ形成技術は、TAB方式、FC方式の両方に使用され、バンプ形成はチップ側の電極もしくは、基板側の電極どちらかに行なわれることになる。バンプの形成は、通常次のような方法により行われる。すなわち、LSI素子が加工されたシリコンウェハーなどの上に、導電層となるバリアメタルを積層し、感光性樹脂組成物、いわゆるレジストを塗布してフォトリソ膜を形成する。次いで、バンプを形成する部分が開口するように、マスクを介して露光したのち現像して、パターンを形成する。その後、このパターンを鋳型として、電解メッキにより金や銅等の電極材料を析出させる。次いで、樹脂部分を剥離したのち、バリアメタルをエッチングにより除去する。その後、ウェハからチップが方形に切り出されて、TAB等のパッケージングやフリップチップ等の実装工程に移っていく。

【0039】

このように、バンプ形成においては、感光性樹脂組成物によりパターン状にレジストが形成されるが、本発明の化学増幅型感光性樹脂組成物は、これらのバンプ製造工程、例えば金バンプ製造工程におけるシアン、もしくは非シアン電解金メッキ工程でのレジストとして好適に用いられる。

【0040】

また、LSI素子、LCD（液晶表示装置）などのFDP、回路基板などの形成においては、バンプの形成の他、配線などもメッキにより形成される。このとき、バンプ並びに配線などには上記電解金メッキの他、銅、ニッケル、半田その他の金属もメッキ材料として用いられる。そして、本発明の化学増幅型感光性樹脂組成物は、バンプ形成時のメッキあるいは配線形成時のメッキ工程において、このような銅、ニッケル、半田などによるメッキを形成する工程におけるレジストとしても好ましく用いることができる。

【0041】

さらに、これらメッキは単層のみならず同一のレジストパターンを利用して二層以上の多層メッキ層が連続して施されることも広く行われている。本発明の化学増幅型感光性樹脂組成物は、上記電解金メッキ工程および銅、ニッケルまたは半田メッキ工程が、連続で行われるメッキ工程、すなわち多層メッキ工程でのレジストとして好ましく用いられるものである。なお、多層メッキにおける金メッキ工程あるいは銅、ニッケル、半田メッキ工程の実施の順序は任意であってよい。

【0042】

また、本発明の化学増幅型感光性樹脂組成物は、磁気ヘッドなどの形成の際のメッキレジストとしても好適に用いることができる。

【0043】

このように、本発明の化学増幅ポジ型感光性樹脂組成物は、まず、必要に応じアルミニウム、銅、銀、金、パラジウムや、これらの2種以上の合金などの導電材料により導電層が形成された基板などの基体上に塗布され、プリベークされ、例えば厚膜あるいは超厚膜のフォトレジスト層とされる。基体としては、前記したシリコン基板の他、チタンナイトライド（TiN）、ニッケル、パーマロイ（鉄、ニッケルなどの合金）基板、更にはソーダガラス、石英ガラス、炭化ケイ素、炭化チタン、炭化ジルコニウム、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、シリコン、ゲルマニウム、ガリウムヒ素、ガリウムリン基板などが挙げられる。次いでマスクを介してパターン露光され、更にアルカリ現像液を用いて現像処理された後、必要に応じリンス処理、露光後ベーク（PEB）などが行われる。これにより、高解像度を有し、形状の良好な厚膜あるいは超厚膜のポジレジストパターンが形成され、特に磁気ヘッドの磁極形成やバンプの形成などの際の厚膜あるいは超厚膜メッキレジストとして好適に用いられる。なお、回路基板のメッキレジスト、その他従来ポジ型感光性樹脂組成物が用いられている他の用途においても、本発明の化学増幅ポジ型感光性樹脂組成物は、好適に使用が可能であることは勿論である。また、本発明のポジ型感光性樹脂組成物は高感度で、現像後の残膜率も高く、スカムの発生もない優れた特性を有している。

【0044】

上記本発明の感光性樹脂組成物塗膜を形成する方法としては、スピンコート法、ロールコート法、ランドコート法、スプレーコート法、流延塗布法、浸漬塗布法など従来感光性樹脂組成物を塗布する際に使用されている任意の方法を用いることができる。また、必要であれば、スクリーン印刷などの方法により塗膜が形成されてもよい。露光に用いられる放射線としては、例えばg線、i線などの紫外線、KrFエキシマレーザーあるいはArFエキシマレーザー光などの遠紫外線、X線、電子線などが挙げられる。更に、現像法としては、パドル現像法、浸漬現像法、揺動浸漬現像法など従来フォトレジストの現像の際に用いられている方法によればよい。また現像剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、珪酸ナトリウムなどの無機アルカリ、アンモニア、エチルアミン、プロピルアミン、ジエチルアミン、ジエチルアミノエタノール、トリエチルアミンなどの有機アミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）などの第四級アミン

などが挙げられる。

【0045】

本発明の化学増幅型感光性樹脂組成物は、フォトレジストの膜厚、露光光源、使用現像剤などにより露光条件を含め最適処理条件は異なるが、例えば、露光光源として後述の実施例で用いられている三菱オスラム社製、HBO1000W/D水銀ランプを用いて20 μm 以上の超厚膜フォトレジストを露光、処理する場合、通常、露光量は100～1000 $\text{mJ}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ 程度であり、また現像時間は、現像剤として通常使用される有機または無機アルカリ水溶液を用い、現像をディップまたはパドル法で行なう場合、60～900秒程度である。

【0046】

本発明の化学増幅型感光性樹脂組成物は、被処理基体上に直接塗布するのではなく、剥離性のプラスチックフィルム上に先ず塗布し、ベークして、一旦仮支持体であるプラスチックフィルム上にフォトレジスト膜を形成し、このフォトレジスト膜を基板などの被処理基体に接着して用いる、所謂ドライフィルムとしての利用も可能である。なお、上記メッキ工程で用いられるメッキ液、メッキ方法などは、従来知られた何れのもの、あるいは方法であってよい。

【発明の効果】

【0047】

本発明により、例えば10 μm 以上の膜厚での高解像性および高感度化を両立させることが実用上可能であり、更に塗布性およびレジストパターンの線幅均一性、耐熱性に優れ、且つ良好なパターンを形成することができる化学増幅型感光性樹脂組成物を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0048】

以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明の態様はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下の例においては、重量平均分子量はスチレン換算の値をいう。

【0049】

実施例1

重量平均分子量が7,000のノボラック樹脂（m-クレゾール40%、p-クレゾール60%）100重量部、トリエチレングリコールと2-エチルブタン-1,1-ジオールの縮合重合により得られる重量平均分子量が1,000の重合体30重量部、酸発生剤としての2-[2-(5-メチルフラン-2-イル)エテニル]-4,6-ビス-(トリクロロメチル)-s-トリアジン0.6重量部、および4,4'-[1-[4-[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノールの1,2-ナフトキノン-(2)-ジアジド-4-スルホン酸エステル化合物4重量部を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート200重量部に溶解し、攪拌した後、1.2 μm のフィルターでろ過して、本発明の感光性樹脂組成物を調製した。この組成物を6インチシリコンウエハー上に回転塗布し、115℃、7分間ホットプレートにてベーク後、65 μm 厚のレジスト膜を得た。このレジスト膜にズース・マイクロテック社製露光機（MA-200/ML）にて、三菱オスラム社製、HBO1000W/D水銀ランプ（405 nmにおける照度、25 $\text{mJ}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ ）を使用してホール径とウォール幅が30～120 μm ：30～120 μm となった種々の線幅がそろったテストパターンを40秒間（1000 mJ/cm^2 ）露光し、TMAHの3.0重量%水溶液で23℃、480秒間現像し、レジストパターンを得た。得られたレジストパターンのレジスト形状および膜表面状態の観察を行った。観察はホール径とウォール幅が60 μm と60 μm のパターンを確認することにより行った。結果を表1に示す。

【0050】

なお、膜表面状態は、次の基準に基づいて判定した。

◎：表面荒れおよび膜減り共なし

- : 表面荒れおよび膜減りがいくらか観察される
△: 表面荒れおよび膜減り共かなりの程度観察される
×: レジスト膜の殆どが現像液に溶解してしまう

【0051】

実施例 2

実施例 1 の感光性樹脂組成物に加えて重量平均分子量が 30,000 のメタクリル酸、メチルメタアクリレート、*n*-ブチルアクリレートの三元共重合体（モル比は 20/50/30）15 重量部を用いること以外は実施例 1 と同様に行い、表 1 の結果を得た。

【0052】

実施例 3

実施例 1 の感光性樹脂組成物に加えてトリス[4-(ビニロキシ)ブチル]トリメリテート 1 重量部を用いること以外は実施例 1 と同様に行い、表 1 の結果を得た。

【0053】

実施例 4

TMAH の 3.0 重量%水溶液で 23℃、480 秒間現像することに代えて、クラリアント（ジャパン）株式会社製、AZ 303N（KOH の 4.8 重量%水溶液）を蒸留水にて 7 倍希釈した溶液で 23℃、200 秒間現像すること以外は実施例 1 と同様に行い、表 1 の結果を得た。

【0054】

比較例 1

重量平均分子量が 7,000 のノボラック樹脂（実施例 1 と同じもの）100 重量部と、2,3,4-トリヒドロキシ-4'-ベンゾフェノンの 1,2-ナフトキノン-(2)-ジアジド-4-スルホン酸エステル化合物 10 重量部とをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 200 重量部に溶解し、調整した感光性樹脂組成物を用いること以外は実施例 1 と同様に行い、表 1 の結果を得た。

【0055】

比較例 2

2,3,4-トリヒドロキシ-4'-ベンゾフェノンの 1,2-ナフトキノン-(2)-ジアジド-4-スルホン酸エステル化合物 10 重量部に代えて、トリエチレングリコールと 2-エチルブタン-1,1-ジオールの縮合重合により得られる重量平均分子量が 1,000 の重合体 30 重量部、酸発生剤として 2-[2-(5-メチルフラン-2-イル)エテニル]-4,6-ビス-(トリクロロメチル)-s-トリアジン 0.6 重量部、および重量平均分子量が 30,000 のメタクリル酸、メチルメタアクリレート、*n*-ブチルアクリレートの三元共重合体（モル比は 20/50/30）15 重量部を用いること以外は比較例 1 と同様に行い、表 1 の結果を得た。

【0056】

比較例 3

TMAH の 3.0 重量%水溶液で 23℃、480 秒間現像することに代えて、クラリアント（ジャパン）株式会社製、AZ 303N（KOH の 4.8 重量%水溶液）を蒸留水にて 7 倍希釈した溶液で 23℃、200 秒間現像すること以外は比較例 1 と同様に行い、表 1 の結果を得た。

【0057】

【表1】

表 1

	露光量 (sec)	膜 厚 (μ m)	パターン形状	膜表面	備 考
実施例 1	30	65	良好	○	矩形
実施例 2	30	65	良好	○	矩形
実施例 3	30	65	良好	◎	矩形
実施例 4	30	65	良好	○	矩形
比較例 1	30	65	解像せず	△	
比較例 2	30	65	不良	×	
比較例 3	30	65	解像せず	△	

【0058】

本発明の上記各実施例で得られたレジストパターンには、何れにもスカムは認められず、レジストパターンの形状も良好であった。そして上記表1から、本発明の化学増幅型感光性樹脂組成物は、いずれもパターン形状、感度、パターンの表面状態の何れも優れていることが分かる。また酸発生剤(PAG)を用いた場合には、従来から使用されてきた感光剤として2,3,4-トリヒドロキシ-4-ベンゾフェノンの1,2-ナフトキノン(2)-ジアジド-4-スルホン酸エステル化合物のみを用いた場合より更に高感度、高解像の感光性樹脂組成物が得られることも表1から分かる。これは従来の感光剤が露光波長の光を吸収するため、厚膜の場合に基板近辺の感光性を失っているのに対し、PAGによる化学増幅のシステムは光を吸収する酸発生剤が少量ですむために、厚膜のリソグラフィにおいてもパターン形成が可能であり、且つ形状も良好となることによるものと考えられる。さらに、キノンジアジド基を含む感光剤(PAC)およびPAGの2成分および、必要に応じ膜質改善のための架橋剤を用いることにより有機系現像液に対しても無機系現像液を用いた場合と同等の性能を得ることが可能であり、表1からPACおよびPAGの2成分および、膜質改善のための架橋剤を用いることにより膜表面の良好なレジストパターンを得ることができることが分かる。

【0059】

耐熱性の評価

本発明の化学増幅型感光性樹脂組成物により得られたレジストパターンの耐熱性について更に評価を行った。

実施例 5

実施例2で得られたレジストパターンを90℃で1分間ホットプレートにて加熱処理し、加熱処理の前後でレジストパターンの形状を比較したが、特に変化は見られず、いずれも矩形のパターンであった。

【0060】

実施例 6

実施例 1 に記載の感光性樹脂組成物を調整し、実施例 1 と同様にしてレジストパターンを得た。残膜率は 98% 以上で、パターン形状は矩形で良好であった。ここで得られたレジストパターンを実施例 5 と同様に加熱処理を行ったところ、パターンの垂れが若干観察された。

【0061】

上記実施例 5 及び 6 の結果から、本発明の感光性樹脂組成物のうちアルカリ可溶性アクリル系樹脂を含有する組成物は、特に耐熱性が優れていることが分かる。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】磁気ヘッドの磁極やバンプの形成など厚膜レジストパターンの形成が要求される感光性樹脂組成物において、高感度、高残膜性、良好な塗布性、高解像度、良好なパターン形状を有し、耐熱性に優れたパターンが得られる厚膜並びに超厚膜対応化学増幅型感光性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】（A）アルカリ可溶性ノボラック樹脂、（B）それ自身はアルカリに不溶または難溶であるが、酸の作用によりアルカリに可溶となる樹脂または化合物、（C）酸発生剤、（D）キノンジアジド基を含む感光剤、必要に応じ（E）アルカリ可溶性アクリル系樹脂および（F）膜質改善のための架橋剤を含有する化学増幅型感光性樹脂組成物。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-373069
受付番号	50301814305
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成 15 年 11 月 4 日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年10月31日

【書類名】 出願人名義変更届
【整理番号】 K03063
【あて先】 特許庁長官殿
【事件の表示】
 【出願番号】 特願2003-373069
【承継人】
 【識別番号】 597164194
 【氏名又は名称】 クラリアント インターナショナル リミテッド
【承継人代理人】
 【識別番号】 100108350
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 鐘尾 宏紀
【承継人代理人】
 【識別番号】 100091948
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 野口 武男
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 045447
 【納付金額】 4,200円
【提出物件の目録】
 【物件名】 承継人であることを証する書面 1
 【援用の表示】 特願 2001-050307 の出願人名義変更届に添付のものを
 援用する。
 【包括委任状番号】 9804572

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-373069
受付番号	50401090351
書類名	出願人名義変更届
担当官	新井 裕善 7660
作成日	平成16年 8月23日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成16年 6月29日
【承継人】	
【識別番号】	597164194
【住所又は居所】	スイス国、ツェーハー 4132、ムッテンツ 1、ロートハウスシュトラセ 61
【氏名又は名称】	クラリアント インターナショナル リミテッド
【承継人代理人】	申請人
【識別番号】	100108350
【住所又は居所】	東京都千代田区神田淡路町 2-10-14 ばん だいビル 2階 むつみ国際特許事務所千代田オフ イス
【氏名又は名称】	鐘尾 宏紀
【承継人代理人】	
【識別番号】	100091948
【住所又は居所】	東京都千代田区神田淡路町 2丁目 10番 14号 ばんだいビル むつみ国際特許事務所
【氏名又は名称】	野口 武男

特願 2003-373069

出願人履歴情報

識別番号

[397040605]

1. 変更年月日

1998年 5月 7日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都文京区本駒込二丁目28番8号 文京グリーンコート

センターオフィス9階

氏 名

クラリアント ジャパン 株式会社

特願 2 0 0 3 - 3 7 3 0 6 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 9 7 1 6 4 1 9 4]

1. 変更年月日

1 9 9 7 年 1 0 月 1 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

スイス国、ツェーハー 4 1 3 2、ムッテンツ 1、 ロート

ハウスシュトラッセ 6 1

氏 名

クラリアント インターナショナル リミテッド